

原子・分子の自在配列と特性・機能  
2020 年度採択研究代表者

2022 年度  
年次報告書

廣瀬 崇至

京都大学 化学研究所  
准教授

らせん状  $\pi$  共役分子の自在配列によるキラル分子機能の創出

## 研究成果の概要

本研究は、 $\pi$  拡張型のらせん状化合物を自在配列させることによって発現する革新的なキラル分子機能の開拓と創出を目的とするものである。本年度は、集積構造における分子間相互作用の増強を図る試みとして、(1)分子末端の化学修飾 および (2)開核電子状態を持つらせん状中性ラジカル分子の調査を行った。

1 つの分子を位置選択的に金属電極間に挿入する単一分子電極実験を行う上で、分子末端への位置選択的な置換基導入が必要である。本年度は、これまでに合成に成功した  $\pi$  拡張型[7]ヘリセンの末端にブロモ基、4-シアノフェニル基、および、4-ピリジル基をそれぞれ選択的に導入した誘導体を合成した。 $\pi$  拡張[7]ヘリセンの分子末端にベンゼン環を縮環した誘導体では、分子末端部位のフロンティア軌道分布がらせん構造の外側に非局在化する傾向が観測された。分子末端に2,1,3-チアジアゾール環を縮環した末端修飾型ヘテロ[n]ヘリセンの単結晶構造解析を行ったところ、チアジアゾール環どうしの有意な分子間相互作用が認められた。興味深いことに、ラセミ結晶とキラル結晶を比較すると、単結晶パッキング構造が顕著に異なる挙動が見られ、ヘキサゴナルカラムナー状の分子集積構造を持つキラル結晶が得られた。

偶数個の電子を持つ閉殻分子は、化学的に安定である一方で分子間相互作用が弱い特徴がある。これに対して、奇数個の電子を持つ開核分子は、不対電子に由来して強い分子間相互作用や固体状態での高いキャリア移動度が期待できる。本年度は、 $\pi$  拡張型[4]ヘリセンと  $\pi$  拡張型[6]ヘリセンの合成と分光学的な物性調査を行った。 $\pi$  拡張型[6]ヘリセンは、吸収端が 1200 nm 以上に及ぶ近赤外領域の光応答性を示した。また、単結晶 X 線構造解析と SQUID 測定の結果から、一次元鎖モデルで説明される反強磁性のスピン-スピン間相互作用が確認された。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) “Doubly Linked Chiral Phenanthrene Oligomers for Homogeneously  $\pi$ -Extended Helicenes with Large Effective Conjugation Length”, Yusuke Nakakuki, [Takashi Hirose](#), Hikaru Sotome, Min Gao, Daiki Shimizu, Ruiji Li, Jun-ya Hasegawa, Hiroshi Miyasaka and Kenji Matsuda, *Nature Communications* 2022, 13, 1475.